

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 février 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/12371 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08G 69/00, 69/02, 69/04

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP01/09110

(22) Date de dépôt international : 7 août 2001 (07.08.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/10485 9 août 2000 (09.08.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA ENGINEERING PLASTICS S.R.L. [IT/IT]; Via I°
Maggio, 80, I-20020 Ceriano Laghetto (MI) (IT).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DI SIL-
VESTRO, Giuseppe [IT/IT]; Via Salvatore Quasimodo,
2, I-Lentate Sul Seveso (IT). SPERONI, Franco [IT/IT];
Via Monte Rosa, 11, I-20020 Ceriano Laghetto (MI) (IT).
YUAN, Cuiming [IT/IT]; Via Sesto S. Giovanni N., 31/F,
I-20126 Milano (IT). ZHANG, Haichun [CN/IT]; Viale
Rimembranze n., 2, I-21047 Saronno (IT).

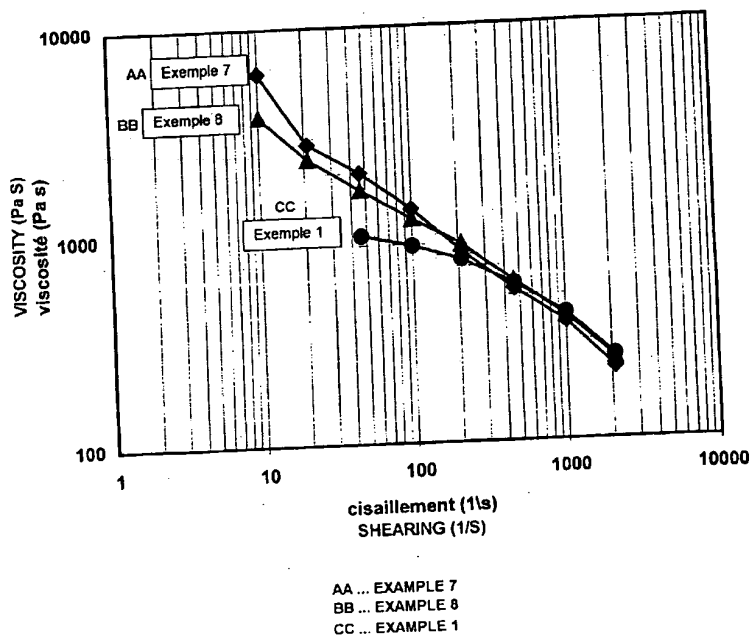
(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Di-
rection de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
de Lyon, BP 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COPOLYAMIDES AND COMPOSITIONS BASED ON SAME

(54) Titre : COPOLYAMIDES ET COMPOSITIONS A BASE DE CES COPOLYAMIDES



(57) Abstract: The invention concerns copolyamides obtained by using multifunctional monomers. It consists in using at least one multifunctional monomer comprising at least three reactive functions and at least another multifunctional monomer, in amounts such that the terminal group concentrations are balanced. The copolyamides are more particularly high viscosity copolyamides. The invention also concerns compositions based on said copolyamides.

[Suite sur la page suivante]

WO 02/12371 A1

BEST AVAILABLE COPY



MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne des copolyamides obtenus par utilisation de monomères multifonctionnels. Elle met en oeuvre au moins un monomère multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives et au moins un autre monomère multifonctionnel, en quantités telles que les concentrations en groupements terminaux soient équilibrées. Les copolyamides sont plus particulièrement des copolyamides de viscosité élevée. L'invention concerne également des compositions à base de ces copolyamides.

Copolyamides et compositions à base de ces copolyamides

5 La présente invention concerne des copolyamides obtenus par utilisation de monomères multifonctionnels. Elles concerne plus particulièrement des copolyamides de viscosité élevée. Elle concerne également des compositions à base de ces copolyamides.

10 Pour de nombreuses applications on utilise des polyamides thermoplastiques mis en forme. On cite en exemples les fils, fibres et filaments, les films, les articles obtenus par moulage, injection ou extrusion. Pour certaines applications, ou pour certains procédés de mise en forme on préfère parfois utiliser des polyamides de viscosité en phase fondue élevée. C'est le cas par exemple pour les fibres en polyamides utilisées pour la fabrication de feutres de machine à papier. C'est également le cas par exemple
15 pour les procédés de mise en forme d'articles par extrusion-soufflage. Lors de la mise en œuvre de ce dernier procédé, il est en général important que la pièce extrudée ne se déforme pas, ou ne se déforme que faiblement sous son propre poids. Les propriétés mécaniques du matériau, telles que le module élastique et la résistance aux chocs ne doivent de plus pas être affectées, ou ne l'être que faiblement.

20 Plusieurs solutions sont connues pour obtenir des polyamides de viscosité élevée. Une première solution consiste à réaliser une post-condensation en phase solide sur des polyamides linéaires. Les temps de post-condensation sont importants, ce qui génère des coûts de production importants.

25 Une autre solution est décrite dans la demande de brevet WO 99/03909. Elle décrit des copolyamides, obtenus par utilisation d'un monomère multifonctionnel comprenant une fonction réactive formant des liaisons amides choisie parmi les acides et les amines, et au moins deux fonctions réactives formant des liaisons amides, de nature différente et complémentaire de la précédente. Ces copolyamides présentent, pour une durée identique de polycondensation en phase fondue une viscosité en phase fondue plus
30 élevée que celle des polyamides linéaires.

Toutefois, les copolyamides décrits dans le document présentent une viscosité que l'on cherche encore à améliorer. Un autre objectif est d'atteindre des viscosités équivalentes avec des temps de cycle de polymérisation moins importants, et/ou contrôlés.

35 Dans le domaine technique des copolyamides obtenus à partir de monomères comprenant au moins un monomère multifonctionnel, on connaît également le document WO00/35992. Ce document décrit des copolyamides obtenus à partir d'un mélange de

monomères comprenant: un monomère AB, un monomère A_v où $v \geq 3$, un monomère B_w où $w \geq 2$, A et B étant des fonctions acides ou amines, telles qu'elles soient susceptibles de former des motifs amides entre elles. Le document enseigne qu'il n'est possible d'obtenir des polymères exempts de gels que si le nombre de fonctions des monomères et la quantité utilisée de chaque monomère sont choisis de manière à satisfaire une relation mathématique, définissant un domaine de proportions assez restreint. Il est décrit qu'il y a formation des gels hors du domaine. Sans entrer dans les détails de la formule, on peut considérer que le document enseigne que les monomères A_v et B_w , et leurs proportions, doivent être choisis de manière à fortement déséquilibrer les quantités de fonctions des deux types apportées par les monomères. Ce document ne décrit pas les propriétés des matériaux obtenus, si bien qu'il est difficile d'en évaluer l'intérêt à sa seule lecture.

La présente invention a pour objet de proposer de nouveaux copolyamides, exempts de gels, et plus particulièrement des copolyamides obtenus à partir de monomères multifonctionnels, présents de manière à ce que les quantités de fonctions de chaque type sont sensiblement équilibrées. Les nouveaux copolyamides présentent notamment une viscosité en phase fondue plus élevée que celle des polyamides décrits dans le document WO99/03909, ou qui, à viscosité égale, peuvent être obtenus, par des cycles de polymérisation plus courts.

A cet effet l'invention propose un copolyamide comprenant des motifs macromoléculaires issus au moins des monomères suivants:

- (I) au moins un monomère difonctionnel représenté par l'abréviation AB
- (II) au moins un monomère multifonctionnel représenté par l'abréviation A_a où A représente une fonction de type acide carboxylique
- (III) au moins un monomère multifonctionnel représenté par l'abréviation B_b où B représente une fonction de type amine
- les fonctions A et B étant susceptibles de réagir entre elles pour former un motif amide,
- a et b étant des nombres satisfaisant les relations suivantes:
 - $a \geq 2$
 - $b \geq 2$
 - $a \geq 3$ si $b=2$
 - $b \geq 3$ si $a=2$
 - le rapport $\frac{ax}{ax + by}$ est compris entre 0,4 et 0,6

où x représente le nombre de moles de monomère (II) et y représente le nombre de moles de monomère (III)

- le rapport $\frac{ax + by}{(a + b) * (x + y + 0,9z)}$ étant inférieur à 0,12 %
- où z représente le nombre de moles de monomère (I)

5

Par monomère multifonctionnel on entend un monomère comprenant au moins deux fonctions réactives.

- 10 Dans la présente demande, on utilise des abréviations (AB, A_a, B_b.) pour désigner des molécules organiques, ou organométalliques, servant de monomères. Les monomères sont des molécules présentant des fonctions réactives de type acides A ou de type amines B, susceptibles de former entre elles des liaisons amides.

- 15 Les fonctions de type acide sont avantageusement choisies parmi les fonctions acide carboxylique, halogénure d'acide, ester. Les fonctions de type amine sont avantageusement choisies parmi les amines, de préférence les amines primaires, et les sels d'amines.

Le nombre de fonctions de chaque type est représenté pour les différents monomères par les lettres a, b. Les monomères (I) comportent une fonction de chaque type.

- 20 Les monomères (II) et (III) comportent au moins 2 fonctions, de préférence au plus 10. Le nombre de fonctions pour chacun (respectivement a et b) est de préférence choisi parmi 3, 4, 5, 6. De plus, si l'un des monomères (II) ou (III) comporte deux fonctions, l'autre en comporte au moins trois.

- 25 Le nombre de moles de monomère (II) à partir duquel le copolyamide est obtenu est désigné par la lettre x. Le nombre de moles de monomère (III) à partir duquel le copolyamide est obtenu est désigné par la lettre y. Le nombre de moles de monomère (I) à partir duquel le copolyamide est obtenu est désigné par la lettre z.

- 30 Le rapport α , $\alpha = \frac{ax}{ax + by}$ est compris entre 0,4 et 0,6, de préférence entre 0,45 et 0,55. Il est encore plus préférablement sensiblement égal à 0,5. Cette condition équivaut à écrire que le nombre de fonctions de type amines et le nombre de fonctions de type acides des monomères (II) et (III) utilisés pour l'obtention du polymère est relativement, voire sensiblement parfaitement, équilibré.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le rapport β ,

$$\beta = \frac{ax + by}{(a + b) * (x + y + 0,9 * z)}$$

est inférieur à 0,12 %, et de préférence inférieur ou égal à

0,1 %. L'utilisation des monomères (II) et (III) en quantités plus importantes peut conduire à des copolyamides réticulés. A titre indicatif, et sans aucune limitation à l'invention, le facteur 0,9 appliqué au nombre de moles z du monomère de type AB rend compte que les monomères (I) ne réagissent généralement pas entièrement. Le rapport ci-dessus est donc proche d'un rapport entre le nombre de moles de monomères (II) et (III) et le nombre de moles d'unités de répétition dans le polyamide.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le rapport χ ,

$$\chi = \frac{x + y}{x + y + 0,9 * z} \text{ est de préférence inférieur à } 0,2 \%$$

Les monomères (II) et les monomères (III) peuvent respectivement être constitués d'un mélange de plusieurs monomères A_{ai} et B_{bj} où a_i et b_j répondent aux conditions définies plus haut pour a , b , exceptés éventuellement pour le calcul des rapports α , β et χ , pour lesquels on entend:

- $ax = \sum_i a_i x_i$ pour le calcul de α et β
- $by = \sum_j b_j y_j$ pour le calcul de α et β
- $x = \sum_i x_i$ pour le calcul de β et χ
- $y = \sum_j y_j$ pour le calcul de β et χ

où

- a_i représente le nombre de fonctions de type acide d'un monomère (II) référencé i
- b_j représente le nombre de fonctions de type acide d'un monomère (III) référencé j
- x_i représente le nombre de moles d'un monomère (II) référencé i
- y_j représente le nombre de moles d'un monomère (III) référencé j

Les monomères (I) sont avantageusement choisis parmi:

- l' ϵ -caprolactame et/ou l'acide aminocaproïque,
- et/ou l'acide para ou métaaminobenzoïque,
- et/ou l'acide amino-11-undécanoïque,
- et/ou le lauryllactame et/ou l'acide aminododecanoïque.

Plus généralement, les monomères (I) peuvent être les monomères utilisés pour la fabrication de polyamides thermoplastiques linéaires. Ainsi, on peut citer les composés

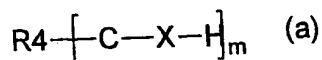
ω -aminoalcanoïques comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou les lactames dérivés de ces acides aminés comme l' ϵ -caprolactame. On peut également utiliser des mélanges de monomères répondant à l'abréviation AB, de préférence choisis parmi les monomères proposés ci-dessus.

5 Les monomères (II) et (III) sont des monomères multifonctionnels dont toutes les fonctions réactives sont identiques. Les fonctions réactives du monomère (II) sont différentes des fonctions réactives du monomère (III), toutes deux étant susceptibles de former des motifs amides entre elles. Les monomères multifonctionnels dont toutes les fonctions sont identiques sont souvent appelés "monomères cœur".

10 Une première catégorie de composés convenables en tant que monomères (II) et/ou (III) est constituée de molécules ou macromolécules présentant une structure arborescente ou dendritique. A titre d'exemple on cite les polyamines comportant un nombre élevé de motifs amines. On cite également les dendrimères totalement aromatiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/06081.

15 Une deuxième catégorie de composés convenables en tant que monomères (II) et/ou (III) est constituée des composés pouvant être choisis parmi les composés cités ci-dessous.

On cite les composés multifonctionnels choisis parmi les composés de formule (a)



20 dans laquelle

- C est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes, et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

- X est un radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ s'il s'agit d'un monomère (III), ou un radical

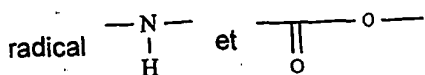
25 $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O---}$ s'il s'agit d'un monomère (II)

- R_4 est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

- m est un nombre entier compris entre 3 et 8 (bornes incluses)

30 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les monomères (II) et (III) comportent chacun au moins trois fonctions réactives. Dans ce cas les monomères (II) et (III) sont avantageusement choisis parmi les monomères représentés par la formule (a)

présentée ci-dessus, X représentant pour les monomères (III) et (II) respectivement un



Selon encore une autre caractéristique préférée, le radical R₄ est soit un radical cycloaliphatique tel que le radical tétravalent de cyclohexanonyl, soit un radical 1,1,1-triisopropyle-propane, 1,2,3-triisopropyle-propane.

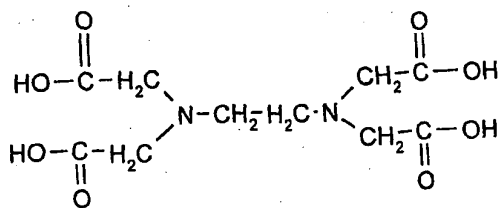
Comme autres radicaux R₄ convenables pour l'invention on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyle substitués ou non, les radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyl ou cyclohexadionyle, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

Le radical A est, de préférence, un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthyle, propyle ou butyle, ou un radical polyoxyalkylénique tel que le radical polyoxyéthylénique.

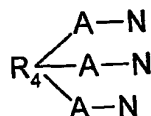
Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le nombre m est supérieur ou égal à 3 et avantageusement égal à 3 ou 4.

La fonction réactive du composé multifonctionnel représentée par le symbole X-H est une fonction capable de former une fonction amide.

A titre d'exemple de composés polyfonctionnels de formule (a), on peut citer la 2,2,6,6-tétra-(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, le diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique de formule suivante :



ou les composés provenant de la réaction du triméthylol propane ou du glycérol avec l'oxyde de propylène et amination des groupes hydroxydes terminaux, ces derniers composés sont commercialisés sous le nom commercial JEFFAMINES T[®] par la société HUNTSMAN, et ont comme formule générale :



Dans laquelle :

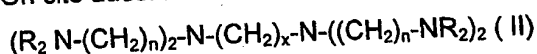
- R₄ représente un radical 1,1,1-triyle propane, ou 1,2,3-triyle propane,
- A représente un radical polyoxyéthylénique.

Des exemples de composés multifonctionnels pouvant convenir sont notamment cités dans le document US 5346984, dans le document US 5959069, dans le document WO 9635739, dans le document EP 672703.

On cite plus particulièrement:

Les nitrilotrialkylamines, en particulier la nitrilotriéthylamine, les dialkylènetriamines, en particulier la diéthylènetriamine, les trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, l'alkylène étant de préférence l'éthylène, la 4-aminoéthyl-1,8,octanediamine.

On cite aussi les dendrimères de formule (II)



dans laquelle

- R est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^1_2$ où
- R¹ est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^2_2$ où
- R² est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^3_2$ où
- R³ est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$,
- n étant un entier compris entre 2 et 6
- x étant un entier compris entre 2 et 14.

n est de préférence un entier égal à 3 ou 4, en particulier 3, et x est de préférence un entier compris entre 2 et 6, de préférence compris entre 2 et 4 (bornes incluses), en particulier 2. Chaque radical R peut être choisi indépendamment des autres. Le radical R est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupement $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$.

On cite aussi les composés multifonctionnels présentant 3 à 10 groupements acide carboxylique, de préférence 3 ou 4. Parmi ceux-ci on préfère les composés présentant un cycle aromatique et/ou hétérocyclique, par exemple des radicaux benzyl, naphtyl, anthracène, biphenyl et triphenyl, ou les hétérocycles comme les pyridine, bipyridine, pyrrole, indole, furane, thiophène, purine, quinoline, phénanthrène, porphyrine, phtalocyanine et naphthalocyanine. On préfère tout particulièrement l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, les acides dérivés de la phtalocyanine et de la naphthalocyanine, l'acide 3,5,3',5'-biphényltétracarboxylique, l'acide 1,3,5,7-naphtalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide

1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, plus particulièrement encore l'acide trimésique et l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique.

On cite aussi, les composés multifonctionnels dont le cœur est un hétérocycle présentant un point de symétrie, comme les 1,3,5-triazines, 1,4-diazines, la mélamine, les composés

5 dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, des 1,4-pipérazines, des tétrathiafulvalènes. On cite plus particulièrement l'acide 2,4,6-triaminocaproïque-1,3,5-triazine (TACT).

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le copolyamide est obtenu à partir de systèmes de monomères (I), (II) et (III) dont les monomères (II) et (III)

10 sont choisis parmi les systèmes suivants:

- système 1: monomère (II) A₃ et monomère (III) B₃
- système 2: monomère (II) A₄ et monomère (III) B₃
- système 3: monomère (II) A₃ et monomère (III) B₄
- système 4: monomère (II) A₄ et monomère (III) B₄
- 15 - système 5: monomère (II) A₃ et monomère (III) B₆
- système 6: monomère (II) A₄ et monomère (III) B₆

Selon un mode de réalisation préférentiel, on n'utilise pas de monomère monofonctionnel en complément de monomères (I), (II) et (III).

20

Afin de pouvoir mettre en œuvre la polymérisation dans les meilleures conditions possibles on préfère tout particulièrement pour les monomères (I) (II) et (III) des monomères présentant une stabilité thermique suffisante.

Selon une caractéristique avantageuse, la fluidité en phase fondue des

25

copolyamides, mesurée à 275°C sous 5 kg de pression est inférieure à 10 g/10 minutes.

L'invention concerne également des compositions comprenant le copolyamide décrit ci-dessus. Les compositions peuvent comprendre au moins un polyamide conforme à l'invention et éventuellement d'autres additifs tels que des aides au moulage

30

ou démoulage, stabilisants chaleur, stabilisants lumière, antioxydants, ignifugeants, pigments, colorants, et lubrifiants. La composition peut également comprendre des agents améliorant la résistance aux chocs et/ou des charges de remplissage ou de renfort. On cite en particulier les fibres de verre.

Les compositions de l'invention peuvent également comprendre comme matrice

35

polymérique, en plus du polyamide tel que décrit ci-dessus, d'autres matières thermoplastiques telles que des polyamides linéaires aliphatiques, éventuellement compatibilisés, ou des polyamides aromatiques ou semi-aromatiques, par exemple.

Selon une caractéristique de l'invention, les compositions de l'invention sont obtenues par mélange généralement dans une extrudeuse mono ou bivi, d'un polyamide conforme à l'invention avec les différents additifs, ce mélange étant réalisé généralement à l'état fondu du polyamide, puis extrusion du mélange sous forme de joncs qui sont ensuite découpés en granulés. Des pièces moulées peuvent ensuite être réalisées par fusion des granulés produits ci-dessus et alimentation de la composition à l'état fondu dans les dispositifs de moulage, d'injection ou d'extrusion appropriés.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un copolyamide conforme à l'invention.

Dans un premier mode de réalisation de ce procédé de fabrication, un mélange de monomères est réalisé avec des proportions déterminées de chaque composant. Ledit mélange est polymérisé dans des conditions et selon un mode opératoire équivalent à ceux utilisés pour la fabrication du polyamide linéaire correspondant aux monomères bifonctionnels mis en œuvre. Ainsi, quand de l' ϵ -caprolactame est mis en œuvre, de l'eau est ajoutée au mélange de monomères pour amorcer l'ouverture hydrolytique du caprolactame.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, un prépolymère de polyamide linéaire est fabriqué par polycondensation des monomères (I) pour obtenir un prépolymère de poids moléculaire en nombre \overline{Mn} de l'ordre de 2000 à 3000 environ.

Les monomères (II) et (III) sont ajoutés au prépolymère linéaire et la polymérisation est poursuivie soit en milieu fondu soit en phase solide. Le mode de réalisation en phase solide permet notamment d'obtenir des copolyamides en utilisant des monomères multifonctionnels présentant une stabilité thermique à des températures relativement faibles par exemple inférieure à 200°C, car la température de postcondensation en phase solide est réalisée à des températures plus basses que celles de la polymérisation en milieu fondu.

L'addition des monomères (II) et (III) peut être réalisée en extrudeuse ou dans un réacteur, la postcondensation en phase solide étant mise en œuvre selon les conditions classiques et habituelles utilisées pour celle des polyamides linéaires.

L'invention concerne également un procédé de fabrication par extrusion de copolyamides nouveaux ou de compositions nouvelles, et les copolyamides ou compositions obtenus par le procédé. Ce procédé met en œuvre des composés multifonctionnels, dans des conditions proches de celles décrites ci-dessus, et conduisent à des composés macromoléculaires ou des compositions dont les

caractéristiques sont proches sinon similaires à celles des copolyamides et compositions décrits ci-dessus.

On propose donc un procédé de fabrication d'un copolyamide ou une composition comprenant un copolyamide, consistant à mélanger dans un dispositif d'extrusion au

5 moins les trois composés suivants:

- composé (I) : un polyamide présentant des unités récurrentes dont la formule (c) est la suivante :



- 10 - composé (II): monomère (II) tel que défini ci-dessus
- composé (III): monomère (III) tel que défini ci-dessus

le rapport $\frac{ax}{ax + by}$ étant compris entre 0,4 et 0,6

où x représente le nombre de moles de composé (II) et y représente le nombre de moles de composé (III)

le rapport $\frac{ax + by}{(a + b) * (x + y + z)}$ étant inférieur à 0,3% , de préférence 0,2%

- 15 où z représente le nombre de moles d'unités récurrentes du composé (I)
le radical R₁ étant un radical hydrocarboné, comportant éventuellement des hétéroatomes.

On définit z de la manière suivante :

20 $z = m_D / M_D$ où m_D est la masse de composé (I) utilisée, et M_D est la masse molaire d'une unité récurrente.

Le rapport $\frac{ax}{ax + by}$ est de préférence compris entre 0,45, et 0,55. Il est encore plus préféablement sensiblement égal à 0,5.

Le rapport $\chi = \frac{x + y}{x + y + z}$ est de préférence inférieur à 0,4 %.

- 25 Le composé (I) est choisi de préférence parmi le polyamide 6, le polyamide 11, le polyamide 12, les mélanges et copolymères à base de ces polyamides.

Le procédé peut comprendre l'introduction des charges ou additifs tels que mentionnés ci-dessus. On cite tout particulièrement les fibres de verre.

- 30 Les copolyamides ou compositions selon l'invention peuvent être utilisés dans de nombreuses applications telles que la fabrication de pièces moulées ou injectées.

Ils sont notamment convenables pour la fabrication de pièces par les techniques d'extrusion-soufflage. En effet, la faible fluidité en milieu fondu du copolyamide permet de limiter les déformations des parois lors de leur extrusion, avant l'étape de soufflage.

On peut également fabriquer avec les copolyamides de l'invention des articles par les procédés d'injection. Ces articles présentent des propriétés mécaniques nettement plus élevées que celles des articles obtenus par injection d'une composition à base de polyamide linéaire de même fluidité en milieu fondu.

D'autres avantages ou détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous, uniquement à titre indicatif.

On utilise les monomères suivants:

- CL: mélange de caprolactame et d'acide 6-aminocaproïque (5% en poids)
- J3: Jeffamine T 403, commercialisée par la société Huntsman (monomère cœur triamine)
- T4: 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone (monomère cœur tétra-acide).

On synthétise des copolyamides selon le cycle suivant:

Cycle:

- Polymérisation dans un autoclave pendant 5 heures à pression atmosphérique, à 275°C, sous circulation d'azote.

Les caractéristiques et propriétés des copolyamides évaluées sont les suivantes:

- Indice de fluidité en phase fondue (MFI): évalué selon la norme ISO 1133 à 275°C, sous 5 kg ou 375 g de pression.
- Viscosité Relative (RV): évaluée dans une solution d'acide sulfurique à 96 %, selon la norme ISO 307.
- Groupements terminaux NH_2 et COOH : évalués par analyse potentiométrique dans une solution à 2,5 % en poids de TFE (trifluoroéthanol) à température ambiante. Exprimés en meq/kg de polymère.
- Réticulation: évaluée d'après la dissolution dans le TFE

Exemples 1 à 8

On synthétise différents copolyamides, dont les caractéristiques sont présentées en tableau I. Pour chaque copolyamide, on précise la nature des monomères (II) et (III)

utilisés, et la quantité en pourcentage molaire (respectivement rapports $\frac{x}{x+y+0,9 \cdot z}$ et

$\frac{y}{x+y+0,9 \cdot z}$). Le monomère (I) utilisé est le mélange CL.

Exemple	Monomère (II) (nature, % molaire)	Monomère (III) (nature, % molaire)
1	/	/
2	T4; 0,5	/
3	/	J3; 0,5
4	T4; 0,215	J3; 0,285
5	T4; 0,1075	J3; 0,1475
6	T4; 0,0645	J3; 0,0855
7	T4; 0,043	J3; 0,057
8	T4; 0,0215	J3; 0,0285

5 Les caractéristiques et propriétés sont présentées en tableau II

Tableau II

Exemple	MFI (g/10 min)	Poids pour la mesure de la MFI (g)	VR	NH ₂ (meq/kg)	COOH (meq/kg)	Réticulation
1	4	325	3,21	42,4	41,4	Non
2	55	325	2,05	20	174	Non
3	30	325	2,23	114	29,5	Non
4	<0,1	5000	3,05	insoluble	insoluble	Oui
5	<0,1	5000	3,13	insoluble	insoluble	Oui
6	0,22	5000	3,63	32,8	25,8	Non
7	0,8	5000	3,75	28,6	33,2	Non
8	4,5	5000	3,86	33,2	24,2	Non

Exemple 9

On évalue les propriétés rhéologiques de différents polyamides et copolyamides, à différents cisaillements. On utilise pour cela un rhéomètre capillaire GOETTFRERT WinRHEO V 3,22; à température de 270°C, et pressions de 65 à 1200 bars. Ces

5 mesures sont effectuées respectivement sur les polymères suivants:

- copolyamide selon l'exemple 7
- copolyamide selon l'exemple 8
- polyamide de l'exemple 1

10 Les courbes représentant la viscosité en phase fondue (Pa.s) en fonction du cisaillement (s^{-1}) sont présentées en figure 1.

On observe que la différence du comportement rhéologique entre un copolyamide selon l'invention et un polyamide linéaire est plus marquée à faible cisaillement qu'à fort cisaillement. Cela rend ces copolyamides selon l'invention particulièrement intéressants, notamment pour les procédés d'extrusion. Ils présentent une bonne processabilité dans

15 une extrudeuse (fort cisaillement) ainsi qu'une viscosité élevée à faible cisaillement, après extrusion, pour l'opération de soufflage.

REVENDICATIONS

1. Copolyamide comprenant des motifs macromoléculaires issus au moins des monomères suivants:

- (I) au moins un monomère difonctionnel représenté par l'abréviation AB
- (II) au moins un monomère multifonctionnel représenté par l'abréviation A_a où A représente un fonction de type acide carboxylique
- (III) au moins un monomère multifonctionnel représenté par l'abréviation B_b où B représente un fonction de type amine
- les fonctions A et B étant susceptibles de réagir entre elles pour former un motif amide,
- a et b étant des nombres satisfaisant les relations suivantes:

- $a \geq 2$
- $b \geq 2$
- $a \geq 3$ si $b=2$
- $b \geq 3$ si $a=2$
- le rapport $\frac{ax}{ax + by}$ est compris entre 0,4 et 0,6

où x représente le nombre de moles de monomère (II) et y représente le nombre de moles de monomère (III)

- le rapport $\frac{ax + by}{(a+b) * (x + y + 0,9z)}$ étant inférieur à 0,12 %
- où z représente le nombre de moles de monomère (I)

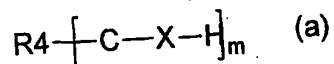
2. Copolyamide selon la revendication 1 caractérisé en ce que $a \geq 3$ et $b \geq 3$.

3. Copolyamide selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que il ne comprend pas de motif issu d'un monomère monofonctionnel.

4. Copolyamide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le

rapport $\chi = \frac{x + y}{x + y + 0,9 * z}$ est inférieur à 0,2 %.

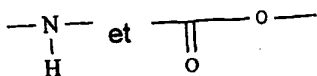
5. Copolyamide selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les monomères (II) et (III) sont choisis parmi les monomères représentés par la formule (a):



5 dans laquelle

- C est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes, et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.
- X représente respectivement pour les monomères (III) et (II) un radical

10



- R₄ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
- m est un nombre entier compris entre 3 et 8, bornes incluses.

15

6. Copolyamide selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère (I) est choisi parmi le caprolactame, l'acide aminocaproïque et leurs mélanges.

20

7. Copolyamide selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'indice de fluidité en phase fondu, mesuré à 275°C, sous 5 kg, est inférieur à 10 g/10 minutes.

25

8. Copolyamide selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est obtenu par mélange dans un dispositif d'extrusion d'au moins les trois composés suivants :

- composé (I) : un polyamide présentant des unités récurrentes dont la formule (c)

est la suivante :



30

- composé (II) : monomère (II) tel que défini ci-dessus
- composé (III) : monomère (III) tel que défini ci-dessus

le rapport $\frac{ax}{ax + by}$ étant compris entre 0,4 et 0,6

où x représente le nombre de moles de composé (II) et y représente le nombre de moles de composé (III)

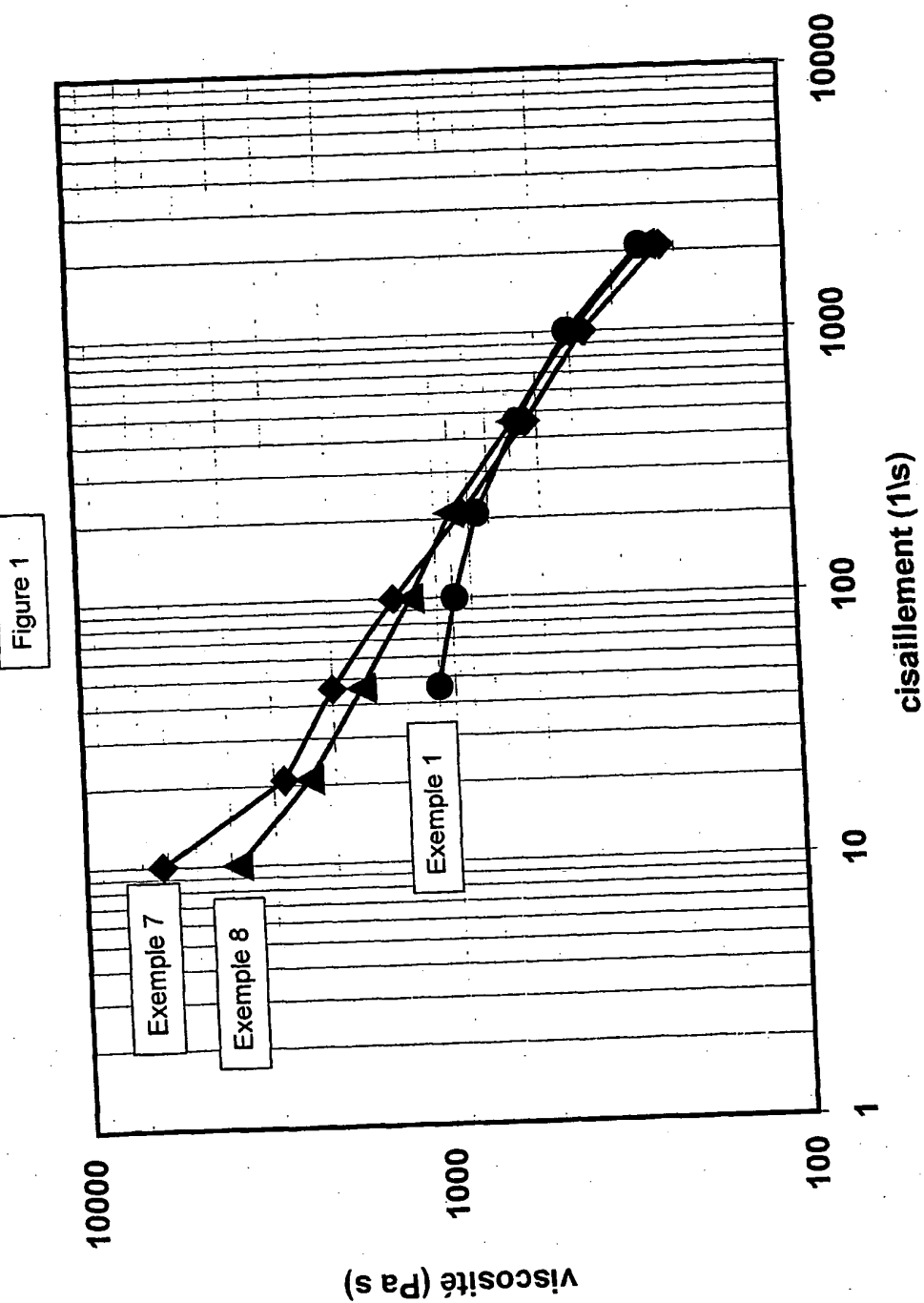
le rapport $\frac{ax + by}{(a + b) * (x + y + z)}$ étant inférieur à 0,3% , de préférence 0,2%

5 où z représente le nombre de moles d'unité récurrentes du composé (I)
le radical R₁ étant un radical hydrocarboné, comportant éventuellement des hétéroatomes.

10 9. Composition comprenant une matrice copolyamide et une charge de renfort, caractérisé en ce que la matrice est constituée d'un copolyamide selon l'une des revendications précédentes.

10. Fils, fibres et filaments, articles moulés, injectés, films constitués d'un copolyamide ou d'une composition selon l'une des revendications précédentes.

15 11. Article obtenu par extrusion-soufflage d'un polyamide ou d'une composition selon l'une des revendications précédentes.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/09110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G69/00 C08G69/02 C08G69/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 35992 A (DSM ET AL.) 22 June 2000 (2000-06-22) cited in the application the whole document	1-11
X	WO 99 03909 A (NYLTECH ET AL.) 28 January 1999 (1999-01-28) cited in the application claims; examples	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 2001

Date of mailing of the international search report

30/11/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/09110

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0035992	A	22-06-2000	NL 1010819 C2	19-06-2000
			AU 1697600 A	03-07-2000
			WO 0035992 A1	22-06-2000
WO 9903909	A	28-01-1999	FR 2766197 A1	22-01-1999
			AU 8629798 A	10-02-1999
			BR 9810722 A	08-08-2000
			CN 1264397 T	23-08-2000
			WO 9903909 A1	28-01-1999
			EP 0996659 A1	03-05-2000
			JP 2001510216 T	31-07-2001
			PL 338122 A1	25-09-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 01/09110

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G69/00 C08G69/02 C08G69/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche.

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00 35992 A (DSM ET AL.) 22 juin 2000 (2000-06-22) cité dans la demande le document en entier	1-11
X	WO 99 03909 A (NYLTECH ET AL.) 28 janvier 1999 (1999-01-28) cité dans la demande revendications; exemples	1-11

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boeker, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/EP 01/09110

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0035992	A	22-06-2000	NL 1010819 C2	19-06-2000
			AU 1697600 A	03-07-2000
			WO 0035992 A1	22-06-2000
WO 9903909	A	28-01-1999	FR 2766197 A1	22-01-1999
			AU 8629798 A	10-02-1999
			BR 9810722 A	08-08-2000
			CN 1264397 T	23-08-2000
			WO 9903909 A1	28-01-1999
			EP 0996659 A1	03-05-2000
			JP 2001510216 T	31-07-2001
			PL 338122 A1	25-09-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.